

平成21年 5月14日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350066
 研究課題名（和文） ポリ（置換メチレン）合成による新しい高分子の合成に関する研究
 研究課題名（英文） Studies on Synthesis of New Polymers Based on Poly(substituted methylene) Synthesis
 研究代表者
 井原 栄治（IHARA EIJI）
 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：90243592

研究成果の概要：申請者が独自に開発したジアゾカルボニル化合物の重合という高分子合成手法において、これまでには使用していなかった各種のモノマーを新たに用いることによる、様々な新しい化学構造を有する高分子の合成に成功した。さらに、この重合において従来用いてきた開始剤により得られるポリマーに比べて、はるかに高分子量のポリマーを与えることのできるパラジウム錯体の開発に成功した。これらの研究成果によって、高分子合成手法としてのこのジアゾカルボニル化合物の重合の有用性を、一段と高めることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：高分子合成

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ポリ（置換メチレン）合成・ジアゾカルボニル化合物・ジアゾ酢酸エステル・ジアゾケトン・ジアゾアセトアミド・遷移金属触媒重合・パラジウム錯体

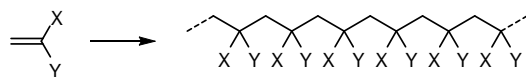
1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の合成法としては、ビニル重合が最も一般的な手法である。ビニル重合により、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ（メタクリル酸メチル）を始めとする数々の高分子が合成されている。このビニル基の付加反応を利用したビニル重合では、2つの炭素原子からなるユニットから主鎖骨格を生成するのに対して、炭素-炭素結合からなる主鎖骨格を1炭素ユニットから構築する重合法はポリ（置換メチレ

ン）合成と呼ぶことができる。このポリ（置換メチレン）合成に使用できる適当なモノマーとその重合反応を開発すれば、ビニル重合では合成の不可能な構造を有する高分子の合成も可能となることが期待できる。（図1）

申請者はジアゾカルボニル化合物をモノマー、塩化パラジウムを開始剤とするポリ（置換メチレン）合成により、主鎖の全ての炭素にエステルやケトンといった極性の官能基を有するポリマーが得られることを世界に先駆けて見出した。（図2）しかし、研

ビニル重合



ポリ(置換メチレン)合成

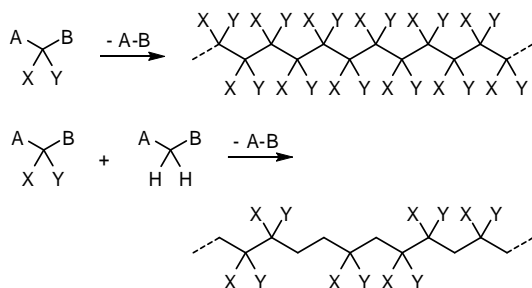


図1. ビニル重合とポリ(置換メチレン)合成

究開始時点では、得られるポリマーの分子量が数千程度と低いものであり、また分子量や主鎖の立体構造(tacticity)の制御ができないという問題点があった。さらに、この重合に使用可能なモノマーも限られており、その種類を増やす必要があった。

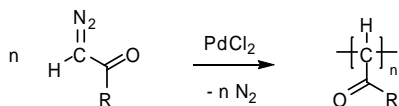


図2. ジアゾカルボニル化合物の重合

2. 研究の目的

申請者が見出したジアゾカルボニル化合物をモノマーとするポリ(置換メチレン)合成を一般的高分子合成法として確立するために、以下の課題について検討することが目的である。

(1)既にその重合を報告したジアゾ酢酸エステル、ジアゾケトン以外のジアゾカルボニル化合物の重合の可能性について検討する。また、様々な置換基を導入したジアゾカルボニル化合物の重合による新しい高分子の合成についても検討する。

(2)ジアゾカルボニル化合物の重合において、分子量数万に達する高分子量体の合成を可能とする開始剤の探索。同時に、開始剤とする錯体の構造を変化させることによる tacticity の制御やリビング重合実現の可能性についても検討する。

(3)ジアゾカルボニル化合物とそれ以外の各種のモノマーとの共重合の可能性についての探索。

(4)ジアゾカルボニル化合物以外にポリ(置換メチレン)合成のモノマーとして用いることのできる化合物の探索。

3. 研究の方法

(1)モノマー合成

既に、各種のジアゾカルボニル化合物の合成法が報告されているが、これらの方法に従いモノマーを合成し、その重合反応性について検討する。さらに、報告された合成法を元にして、様々な置換基を有する新しいジアゾカルボニル化合物の合成も行い、その重合反応性について検討する。

(2)開始剤とする遷移金属錯体の合成

ジアゾ酢酸エステルやジアゾケトンの重合の開始剤として塩化パラジウム(PdCl₂)が有効であることが判明しているため、これを元にして、様々な配位子を有するパラジウム錯体を合成し、その開始剤としての反応性について検討する。さらに、パラジウム以外の遷移金属を中心金属とする錯体についてもその反応性を検討する。

(3)重合条件の検討

上記のモノマーと開始剤の各種の組み合わせに対して、反応温度、溶媒、モノマー/開始剤の仕込比等の条件を変えて重合を行い、最適な重合条件を探索する。特に、得られる高分子の分子量や tacticity をGPCやNMRによって分析し、分子量制御や tacticity 制御の可能性について検討を行う。

4. 研究成果

(1)様々なジアゾカルボニル化合物の重合

①環状ジアゾケトンの重合

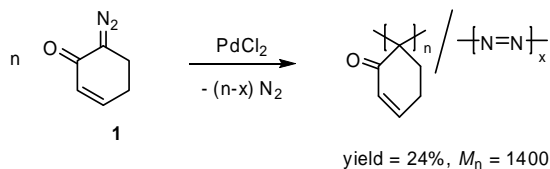


図3. 環状ジアゾケトンの単独重合

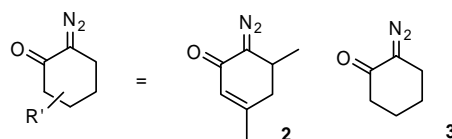
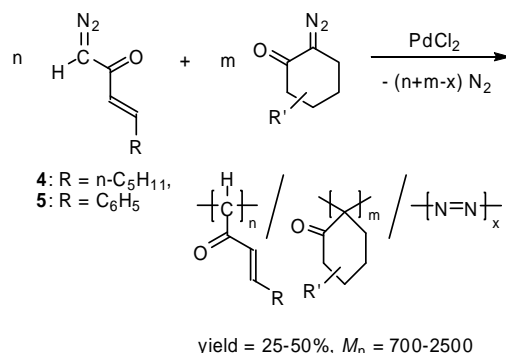


図4. 環状ジアゾケトンの共重合

これまでにモノマーとして用いてきたジアゾケトンはずべて、ジアゾ基の結合した炭

素には水素がついているものであった。この炭素にアルキル基が結合したモノマーとして、環状のジアゾケトン **1** を合成してその PdCl₂ との反応を試みたところ、分子量 1400 のポリマーを得ることができた。(図 3)

また、その他の環状ジアゾケトン **2**, **3** は単独重合はしなかったものの、他のジアゾケトン **4**, **5** との共重合が進行した。(図 4)

②芳香族ジアゾ酢酸エステルの重合

ジアゾ酢酸の芳香族エステルの重合により、主鎖の周囲に芳香環が密集した構造を有するポリマーの合成に成功した。(図 5)

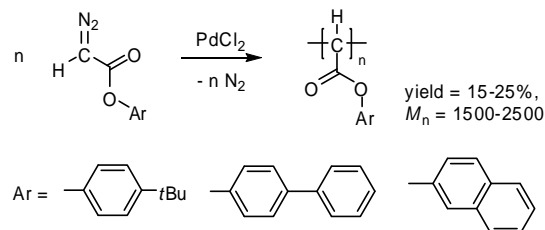


図5. 芳香族ジアゾ酢酸エステルの重合

③ジアゾアセトアミドの重合

ジアゾカルボニル化合物の一種として知られているジアゾアセトアミドの重合を試みた。図 6 に示す各種のジアゾアセトアミドの PdCl₂ を開始剤とする重合を行ったところ **6** と **7** では分子量 1000-2000 程度の主鎖のすべての炭素に *N*-アルキルカルバモイル基の結合した構造のポリマーを得ることができた。また、これらのジアゾアセトアミド **6** - **9** とジアゾケトン **5** との共重合が進行した。(図 6)

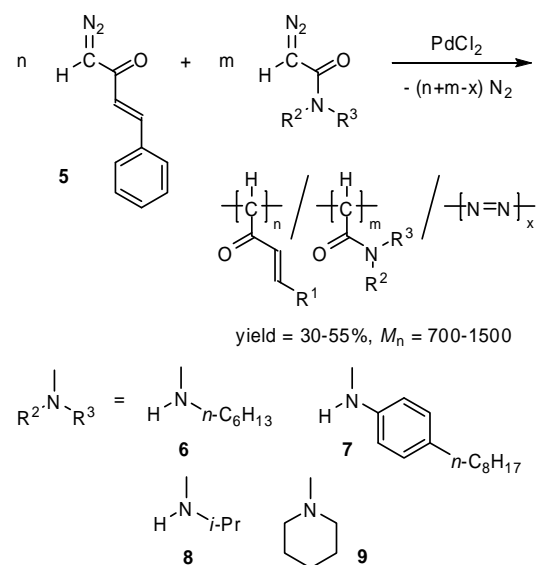


図6. ジアゾアセトアミドとジアゾケトンの共重合

④二官能性ジアゾカルボニル化合物の重合

1分子に2つのジアゾカルボニル基を有

する2官能性ジアゾカルボニル化合物として、**11**と**12**を合成し、その1官能性ジアゾカルボニル化合物**2**, **5**, **10**との共重合を試みた。その結果、**11**や**12**の仕込み比が比較的高い場合には網目状ポリマーと思われる、溶媒に不溶な生成物が得られた。(図 7) この結果は、ビニル重合におけるスチレンとジビニルベンゼンの共重合による網目状ポリマーの合成と同様の手法が、ポリ(置換メチレン)合成においても実行できることを示すものである。

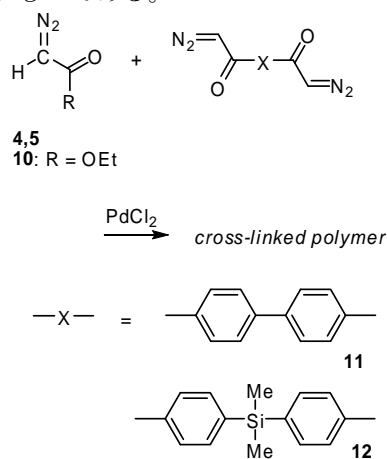


図7. 二官能性ジアゾカルボニル化合物の重合による網目状高分子の合成

(2)高分子量ポリマーの合成

PdCl₂ を開始剤として用いた重合では分子量数千程度のポリマーしか得ることができなかったが、ジアゾ酢酸エチルに対して、様々な配位子を有する Pd 錯体を開始剤として試してみたところ、*N*-ヘテロカルベン(NHC)を配位子とする Pd 錯体とボラートの混合物を用いたときに、分子量 2-3 万程度の高分子量ポリマーが得られることを見出した。(図 8) さらに興味深いことに、得られるポリマーの tacticity が NHC 上の置換基の構造の違いによって変化することも判明した。この結果は、今後、立体特異的重合への展開の可能性を示すものである。

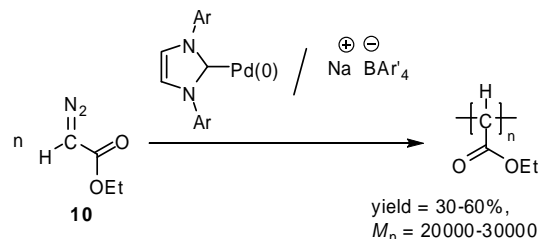


図8. 高分子量ポリマーの合成

(3)有機アルミニウム化合物を開始剤とする重合

Pd 錯体の代わりに有機アルミニウム(Al)化合物を開始剤として用いても、ジアゾケトンの重合が進行することを見出した。(図 9)

この場合、フェニル基を有するジアゾケトン **5** を用いた場合には、側鎖の還元的切断反応が進行し、メチル基が導入されることも明らかとなった。

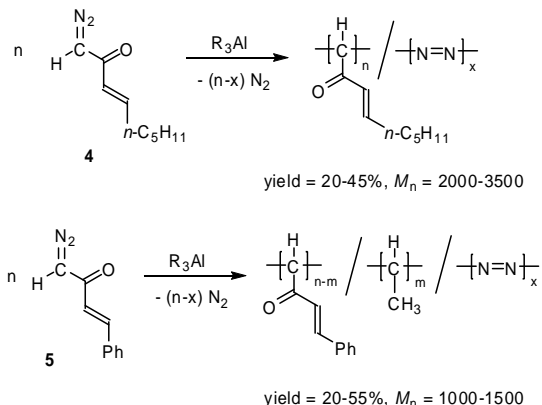


図9. 有機アルミニウム化合物を開始剤とする重合

(3)他のモノマーとの共重合

①フェニルジアゾメタンとの共重合

ジアゾカルボニル化合物とフェニルジアゾメタンとの共重合によって、主鎖の炭素に直接フェニル基が結合した繰り返しユニットを導入することが可能であった。(図10)

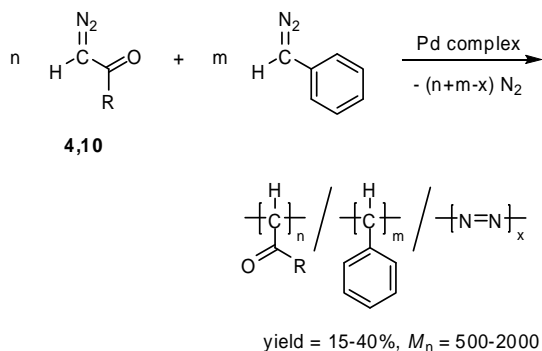


図10. フェニルジアゾメタンとの共重合

②アルキンとの共重合

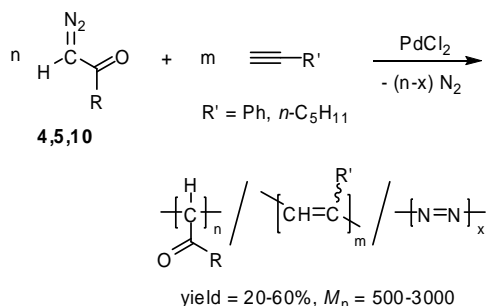


図11. アルキンとの共重合

Pd 錯体を開始剤とするジアゾカルボニル化合物の重合は C-Pd 結合を成長末端としている。そこで、この C-Pd 結合へ挿入するこ

とが知られているアルキン類との共重合を試みたところ、その共重合が進行しポリマーが得られることが明らかとなった。(図11)

③スチレンとの共重合

ジアゾケトン **4**, **5** は Pd 錯体を用いなくても熱をかけることによって重合することを見出した。(図12)ただし、この熱重合では Pd 錯体を用いた重合の場合に比べてかなり多くのアゾ基が主鎖に導入される。

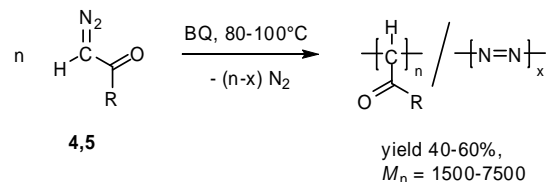


図12. ジアゾケトンの熱重合

この反応は熱によって発生するビラジカル種のカップリングにより進行するものと推測し、スチレンとのラジカル共重合を試みたところ、分子量1万程度の共重合体の生成が確認できた。(図13)

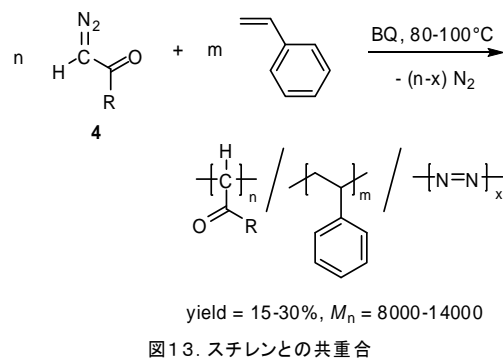


図13. スチレンとの共重合

(4)ジブロモトルエンをモノマーとするポリ(置換メチレン)合成

ジアゾカルボニル化合物以外のポリ(置換メチレン)合成のモノマーとして、ジブロモトルエンを用いることにより、全ての炭素上にフェニル基の結合したポリマーの合成が可能となることを見出した。(図14)

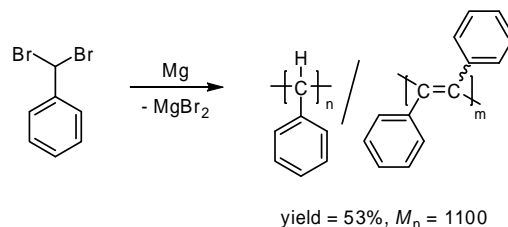


図14. ジブロモトルエンの重合

この重合は、モノマーとマグネシウムとの反応により生成した Grignard 試薬が、他のモノマー分子の C-Br への求核置換反応をす

ることによって進行すると考えられる。

さらに、この重合中にジクロロジメチルシランを始めとする二官能性求電子剤を共存させることによる共重合も進行することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Eiji Ihara, Toshimitsu Hiraren, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Pd-mediated Polymerization of Diazoacetamides" *Polym. J.*, **40**, 1094-1098 (2008). 査読有.
- ② 井原 栄治. ポリ(置換メチレン)合成: 1炭素ユニットから主鎖を構築する高分子合成法" *有機合成化学協会誌*, **66**, 358-367 (2008). 査読有.
- ③ Eiji Ihara, Koh Kobayashi, Takao Wake, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Mg-mediated Copolycondensation of α, α -Dibromotoluene with Bifunctional Electrophiles" *Polym. Bull.*, **60**, 211-218 (2008). 査読有.
- ④ Eiji Ihara, Toshimitsu Hiraren, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Palladium-mediated Polymerization of Cyclic Diazoketones" *J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem.*, **46**, 1638-1648 (2008). 査読有.
- ⑤ Eiji Ihara, Masami Kida, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Organoaluminum-mediated Polymerization of Diazoketones" *J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem.*, **45**, 5209-5214 (2007). 査読有.
- ⑥ Eiji Ihara, Masami Kida, Masayasu Fujioka, Nobuyuki Haida, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Palladium-Mediated Copolymerization of Diazocarbonyl Compounds with Phenyl diazomethane" *J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem.*, **45**, 1536-1545 (2007). 査読有.
- ⑦ Eiji Ihara, Akiko Nakada, Tomimichi Itoh, and Kenzo Inoue. "Transition Metal-Mediated Copolymerization of Diazocarbonyl Compounds with Alkyne and Isocyanide" *Macromolecules*, **39**, 6440-6444 (2006). 査読有.
- ⑧ Eiji Ihara, Takao Wake, Naoki Mokume, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. " α, α -Dibromotoluene as a Monomer for Poly(substituted methylene)

Synthesis: Magnesium-Mediated Polycondensation of α, α -Dibromotoluene and Magnesium/Copper-Mediated Copolycondensation of α, α -Dibromotoluene with 1,6-Dibromohexane" *J. Polym. Sci., Part A., Polym. Chem.*, **44**, 5661-5671 (2006). 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 井原栄治, "ポリ(置換メチレン)合成: Pd錯体を開始剤とするジアゾカルボニル化合物の重合" 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻での学術講演, 2009年3月13日, 京都大学桂キャンパス
- ② 井原栄治. "ポリ(置換メチレン)合成: 1炭素ユニットから主鎖骨格を構築する高分子合成法の開発" 高分子学会中国四国支部第8回高分子材料研究会での招待講演, 2009年3月10日, 岡山大学環境理工学部
- ③ Eiji Ihara. "Poly(substituted methylene Synthesis): Pd-mediated Polymerization of Diazocarbonyl Compounds" オランダ・アムステルダム大学での学術講演, 2008年12月12日, アムステルダム大学
- ④ 井原栄治. "ポリ(置換メチレン)合成: 炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の新しい合成法" 触媒学会重合触媒設計研究会セミナーでの招待講演, 2008年10月10日, 広島大学
- ⑤ 井原栄治. "炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の新しい合成法の開発" 高分子講演会(東海)での招待講演, 2008年7月18日, 豊橋技術科学大学
- ⑥ 井原栄治. "炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の新しい合成法の開発" 第57回高分子年次大会での招待講演, 2008年5月29日, パシフィコ横浜
- ⑦ Eiji Ihara, Tomomichi Itoh, Kenzo Inoue. "Palladium-Mediated Polymerization of Diazocarbonyl Compounds" OMCOS15, 2008年8月2-6日, 奈良100年会館
- ⑧ Eiji Ihara, "Poly(substituted methylene Synthesis): Pd-mediated Polymerization of Diazocarbonyl Compounds" IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP07)での招待講演, 2007年9月2-7日, ドイツ・クロスターバンツ
- ⑨ Eiji Ihara. "Pd-mediated Polymerization of Diazocarbonyl Compounds" 20th Japan-Korea Joint Symposium on Advanced Soft Materials

での招待講演，2007年1月15日，東京
工業大学百年記念館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 栄治 (IHARA EIJI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90243592

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし